

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	
International application No. PCT/EP00/00031	Applicant's or agent's file reference twente9802
International filing date (day/month/year) 05 January 2000 (05.01.00)	Priority date (day/month/year) 24 February 1999 (24.02.99)
Applicant KRAUSE, Bernd et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

23 August 2000 (23.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Nestor Santesso Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION RELATING TO PRIORITY CLAIM

(PCT Rules 26bis.1 and 26bis.2 and
Administrative Instructions, Sections 402 and 409)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WEBER - SEIFFERT - LIEKE
Gustav-Freytag-Strasse 25
Postfach 61 45
D-65051 Wiesbaden
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 26 May 2000 (26.05.00)	
Applicant's or agent's file reference twente9802	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/00031	International filing date (day/month/year) 05 January 2000 (05.01.00)
Applicant UNIVERSITÄT TWENTE et al	

The applicant is hereby **notified** of the following in respect of the priority claim(s) made in the international application.

1. ☒ **Correction of priority claim.** In accordance with the applicant's notice received on: 19 May 2000 (19.05.00), the following priority claim has been corrected to read as follows:
DE 24 February 1999 (24.02.99) 199 07 824.6
☐ even though the indication of the number of the earlier application is missing.
☐ even though the following indication in the priority claim is not the same as the corresponding indication appearing in the priority document:
2. ☐ **Addition of priority claim.** In accordance with the applicant's notice received on: , the following priority claim has been added:
☐ even though the indication of the number of the earlier application is missing.
☐ even though the following indication in the priority claim is not the same as the corresponding indication appearing in the priority document:
3. ☐ As a **result of the correction and/or addition** of (a) priority claim(s) under items 1 and/or 2, the (earliest) priority date is:
4. ☐ **Priority claim considered not to have been made.**
☐ The applicant failed to respond to the Invitation under Rule 26bis.2(a) (Form PCT/IB/316) within the prescribed time limit.
☐ The applicant's notice was received after the expiration of the prescribed time limit under Rule 26bis.1(a).
☐ The applicant's notice failed to correct the priority claim so as to comply with the requirements of Rule 4.10.
 The applicant may, before the technical preparations for international publication have been completed and subject to the payment of a fee, request the International Bureau to publish, together with the international application, information concerning the priority claim. See Rule 26bis.2(c) and the PCT Applicant's Guide, Volume I, Annex B2(IIb).
5. ☐ In case where **multiple priorities** have been claimed, the above item(s) relate to the following priority claim(s):
6. A copy of this notification has been sent to the receiving Office and
☐ to the International Searching Authority (where the international search report has not yet been issued).
☒ the designated Offices (which have already been notified of the receipt of the record copy).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Jean-Marie McAdams Telephone No. (41-22) 338.83.38
---	---

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference twente9802	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00031	International filing date (<i>day/month/year</i>) 05 January 2000 (05.01.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 24 February 1999 (24.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 67/00		
Applicant UNIVERSITÄT TWENTE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 August 2000 (23.08.00)	Date of completion of this report 05 October 2000 (05.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/00031

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-6, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims. Nos. 1-15, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings. sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages _____
- ☐ the claims. Nos. _____
- ☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/00031

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

(1) WO-A-96/38221,

(2) DE-A-12 47 636.

1. The membrane according to Claim 1 of D1 is regarded as the closest prior art. Document D1 describes a hollow fiber polymer membrane that is produced by feeding a melted polymer through an extrusion apparatus so as to form the hollow fiber membrane, the polymer, under pressure, being charged with gas prior to entering into an extrusion mould, that forms the melt, of the extrusion apparatus, a porous hollow fiber membrane being formed as a consequence of a pressure loss of a predetermined amount during the emergence of the polymer from the extrusion apparatus and the accompanying expansion of gas in the polymer.

2. The claimed membrane differs from that of this prior art through the characterizing features of Claim 1. These features solve the problem of providing membranes that have the greatest possible amount of open pores that are also as small as possible while being uniform in size.



3. The remaining prior art does not give any suggestions for finding these features. Document D2 does describe a method for producing cellular bodies from a polyvinyl chloride softener plastisol by saturation with an inert gas and foaming by heating. However, this method can only be carried out at atmospheric pressure since the plastisol loses its expandability under higher pressures. The teaching of Claim 1 is not regarded as obvious from D2 since D2 leads away from this teaching rather than to it. Therefore, Claim 1 fulfils the requirements of PCT Article 33(2) and (3).
4. Dependent Claims 2 to 14 and use Claim 15 pertain to advantageous embodiments of the claimed membrane and therefore likewise fulfil the requirements of PCT Article 33(2) and (3).



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 09 OCT 2000

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts twente9802	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/00031	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/02/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D67/00		
Anmelder UNIVERSITÄT TWENTE et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 23/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 05.10.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Polesak, H Tel. Nr. +49 89 2399 8628 



I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-6 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-15 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



Zu Punkt V

(1) WO-A-96 38221

(2) DE-A-12 47 636

1. Die Membran gemäß Anspruch 1 geht von Dokument (1) als nächstliegendem Stand der Technik aus. Dokument (1) beschreibt eine Polymer-Hohlfadenmembran, herstellbar, indem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembran durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, wobei das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Masse erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.
2. Die beanspruchte Membran unterscheidet sich von diesem Stand der Technik durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1. Mit diesen Merkmalen wird das Problem gelöst, Membranen bereitzustellen, die einen möglichst hohen Grad an Offenporigkeit sowie möglichst kleine und gleichmäßige Größen der offenen Poren haben.
3. Der übrige Stand der Technik gibt keine Anregung zum Auffinden dieser Merkmale. Dokument (2) beschreibt zwar ein Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus einem Polyvinylchlorid-Weichmacher Plastisol durch Sättigen mit einem inerten Gas und Verschäumen durch Erhitzen. Dieses Verfahren kann jedoch nur bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, da das Plastisol bei höheren Drucken seine Schäumbarkeit verliert. Die von Anspruch 1 vermittelte Lehre, ist durch (2) nicht als nahegelegt anzusehen, da (2) von dieser Lehre eher wegführt als dazu anregt. Anspruch 1 erfüllt daher die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.
4. Die abhängigen Ansprüche 2 bis 14 und der Verwendungsanspruch 15 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Membran, und daher erfüllen auch sie die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 67/00, B29C 44/50, D01D 5/247	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50159 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00031 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Januar 2000 (05.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 07 824.6 ✓ 24. Februar 1999 (24.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT TWENTE [NL/NL]; Fakultät Chemische Technologie, Arbeitsgruppe Membrantechnologie, NL-7500 AH Enschede (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Bernd [DE/NL]; De Vluchtestraat 1-207, NL-7523 BE Enschede (NL). WESSLING, Matthias [DE/NL]; Weldinkhorst 28, NL-7531 EK Enschede (NL). STRATHMANN, Heiner [DE/NL]; Vaarwerkhorst 50, NL-7531 HR Enschede (NL). (74) Anwalt: WEBER - SEIFFERT - LIEKE; Gustav-Freytag-Strasse 25, Postfach 61 45, D-65051 Wiesbaden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: MEMBRANE AND ITS USE		
(54) Bezeichnung: MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a membrane that is produced by shaping a polymer or a polymer blend into the desired shape, charging it with a gas at hyperbaric pressure prior or after shaping it, expanding the polymer charged with gas above the glass transition temperature of the polymer/gas mixture and then cooling and stabilizing the expanded structure. The inventive method is characterized in that the polymer charged with gas is expanded with 0.05 to 4.5 wt.-% of a fluid dissolving or expanding the polymer. The inventive membrane is preferably used for medical purposes.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Eine Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschliessend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, ist dadurch gekennzeichnet, dass man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.-% eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Diese Membran wird vorzugsweise für medizinische Zwecke verwendet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Membran und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Membranen, insbesondere offenporige Membranen, die für Gastrennungen, Ultrafiltrationen oder insbesondere für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie verwendet werden können.

Aus der DE-A-19 520 188 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen bekannt, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, wobei das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird und wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet. Die mit diesem Verfahren erzielte Offenporigkeit und Porengröße ergeben keine befriedigenden Trennergebnisse, da die prozentuale Offenporigkeit zu gering ist und die Poren zu groß sind. Die Porengröße bestimmt die Trennwirkung und der Grad der Offenporigkeit die Membraneffizienz.

Die WO 91/08 243 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung offenzelliger Polyurethanschaumstoffe durch Vermischen eines Diisocyanates, eines Wasserstoffdonors, wenigstens eines oberflächenaktiven Stoffes, wenigstens eines Katalysators und eines Blähmittels, welches zweckmäßig Kohlendioxid ist, Unterdrucksetzen des Gemisches in der Mischzone, um das Blähmittel in flüssigem Zustand bei Umgebungstemperatur zu halten, Ausstoßen des Gemisches in eine Umgebung von Atmosphärendruck unter augenblicklichem Verdampfen des Blähmittels und Härtung des resultierenden Schaumstoffes bei Umgebungstemperatur. Für dieses Verfahren gelten die gleichen Nachteile wie für das oben geschilderte.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand nun darin, offenporige Membranen, insbesondere Flächen- oder Hohlfasermembranen zu erhalten, die einen möglichst hohen Grad an Offenporigkeit sowie möglichst kleine und gleichmäßige Größen der offenen Poren haben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Membran gelöst, die herstellbar ist, indem man ein Polymer oder eine Polymermischung in die gewünschte Form bringt, das Polymer oder die Polymermischung bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen

stabilisiert. Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,0 Gew.% eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Dieses ist eine Flüssigkeit oder ein Gas, bevorzugt eine organische Flüssigkeit. Das Polymer lösende Flüssigkeiten sind bevorzugt.

Bisher war es üblich, Schaumstoffe mit der genannten Verfahrenstypen unter Verwendung lösemittelfreier Polymer durchzuführen. Es war überraschend, daß durch die Anwesenheit einer kleinen Menge eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids, das hier im folgenden auch als Lösemittel bezeichnet wird, die Porenstruktur im Sinne der Aufgabenstellung verbessert wird, d. h. ein hoher Offenporigkeitsgrad sowie gleichmäßige kleine Porengrößen erzielt werden.

Bei der Beurteilung von Offenporigkeit kann auf folgende Weise vorgegangen werden:

a) Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen:

Hierbei wird die Probe in flüssigem Stickstoff gebrochen und die Bruchkante analysiert. Zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen Öffnungen oder Durchbrüche in den Zellwänden, so zeigt diese eine Offenporigkeit an.

b) Mit Hilfe von Durchflußmessungen:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßeinrichtung fixiert, wobei die Enden der Membran jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Die Probe wird in ein Harz eingebettet, so daß die Oberflächen und Seitenflächen vollständig abgedeckt sind. Ein offenes Ende wird mit einem Gas oder einer Flüssigkeit beaufschlagt, welches sich unter Druck befinden kann. Durch Messung des Volumenstromes an Gas oder Flüssigkeit kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Die Offenporigkeit zeichnet sich durch einen signifikant höheren Fluß im Vergleich zu geschlossenenporigen Proben aus.

c) Durch Messen der kapillaren Steighöhe:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßaufstellung fixiert, wobei die Enden der Polymerprobe jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Das Ende der fixierten Probe taucht ca. 2 bis 3 mm in eine Flüssigkeit oder Lösung ein. Nach entsprechender Zeit wird die Steighöhe des Flüssigkeitsspiegels in der Membran gemessen. Anhand von Gewichtsveränderungen sowie Steighöhe kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Geschlossenenporige Proben nehmen keine Flüssigkeit auf, und eine Steighöhe kann nicht gemessen werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen offenporigen Membranen kommen drei Verfahrenstypen in Betracht, die als solche an sich bekannt sind. Die erste Verfahrenstyp ist das sogenannte Druckzellenverfahren, bei dem das Polymer oder die Polymermischung zunächst in die gewünschte Form gebracht und sodann bei Überatmosphärendruck und einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit einem Gas beladen wird. Sodann wird die Temperatur über die Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erhöht, wie durch Eintauchen in ein Heizbad, und dabei das Gas aus dem Formling ausgetrieben, wobei sich die erwünschte Offenporigkeit ergibt.

Die zweite Verfahrenstyp ist das sogenannte Autoklavenverfahren, bei dem die Beladung des Polymers oder der Polymermischung mit dem Gas bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erfolgt und das Schäumen durch spontanes Aufheben des Druckes eingeleitet wird. Im Gegensatz zu dem Druckzellenverfahren, bei dem das mit Gas beladene Polymer gewöhnlich in ein Heizbad geführt wird, um die Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erreichen, ist bei dem Autoklavenverfahren ein solches Aufheizen nicht erforderlich, da sich das Polymer bereits beim Beladen mit dem Gas auf der erforderlichen Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur befindet.

Die dritte Verfahrenstyp ist das sogenannte Extrusionsverfahren, bei dem man in einem formgebenden Extrusionswerkzeug eine Schmelze des Polymers oder des Polymergemisches mit dem Gas belädt. Beim Austreten aus dem Extrusionswerkzeug und dem dabei herbeigeführten Druckabfall kommt es zum Schäumen.

Bevorzugt ist derzeit das Druckzellenverfahren.

Die das Polymer lösende oder quellende Flüssigkeit kann in das lösemittelfreie Polymer oder Polymergemisch durch Infiltrieren eingeführt werden. Das Infiltrieren kann folgendermaßen vorgenommen werden. Das lösungsmittelfreie Polymer (Restlösemittelanteil $<0,01\%$) wird in einem Durchströmreaktor mit einem Gasstrom, welcher mit Lösemittel angereichert ist, behandelt. Hierbei erhöht sich die Lösemittelkonzentration im Polymer. Mit Hilfe von Temperatur, Gasstrom, Verweilzeit, Lösemittelkonzentration im Gasstrom können unterschiedliche Lösemittelkonzentrationen im Polymer eingestellt werden. Auch ist eine Behandlung denkbar, bei der sich das Polymer in einem mit Lösemittel gesättigten Dampfraum befindet. Bevorzugt, da verfahrenstechnisch einfacher, ist jedoch, bei der Herstellung des Polymers oder Polymergemisches die lösende oder quellende Flüssigkeit als Restlösemittel in dem Polymer zu belassen. Gegebenenfalls können auch beide Verfahrensarten gemeinsam angewendet werden, beispielsweise wenn bei der Polymerherstellung zu wenig Restlösemittel in dem Polymer oder der Polymermischung verblieben ist, so daß eine Ergänzung durch Infiltration folgen muß.

Der für das erwünschte Ergebnis zweckmäßige Gehalt der das Polymer lösenden oder quellenden Flüssigkeit hängt von den jeweils verwendeten Polymeren und Lösemitteln ab. Aufgrund der obigen Angaben ist es aber für den Fachmann ein Leichtes, anhand weniger Routineversuche zu ermitteln, welcher Lösemittelgehalt bei einem bestimmten Polymer und einem bestimmten Lösemittel sowie bei festliegenden Verfahrensparametern, wie Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und Schäumtemperatur, optimal ist.

Ungeachtet der Verfahrenstypen können unterschiedliche Beladungsgase, wie Luft, Edelgase, Stickstoff, Tetrafluorethylen, Fluoroform, Hexafluorethan oder Gemische hiervon, benutzt werden, wie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Bevorzugt wird jedoch Kohlendioxid als Beladungsgas verwendet. Günstigerweise geht man so vor, daß das Polymer oder die Polymermischung unter Druck mit dem Beladungsgas gesättigt wird.

Die beim Schäumen erhaltene Porenstruktur muß unter Abkühlen des Polymerformlings stabilisiert werden. Um nachträgliche Veränderungen der Porenstruktur während des Abkühlens zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Polymerformling nach dem Schäumen durch Abschrecken, vorzugsweise auf eine Temperatur unterhalb der Gasübergangstemperatur des Polymers, zu stabilisieren.

Die Schäumtemperatur hängt von den speziell verwendeten Polymeren ab. Üblicherweise liegt die Schäumtemperatur im Bereich von 100 bis 200 °C, doch ist der Erfindungsgegenstand nicht auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Auch die das Polymer lösenden oder quellenden, vorzugsweise organischen Flüssigkeiten, die im vorliegenden Verfahren eingesetzt werden, hängen von den verwendeten Polymeren und deren Löslichkeit ab. Zweckmäßige Beispiele dieser organischen Flüssigkeiten sind Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlorethan und 1-Methyl-2-pyrrolidon.

Als Polymere im vorliegenden Verfahren kommen amorphe Kunststoffe, teilkristalline Kunststoffe, flüssigkristalline Kunststoffe, Duroplaste, gummielastische Kunststoffe oder Mischungen hiervon in Betracht. Zweckmäßige Beispiele der Polymere sind Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyamide, Polycarbonate, Cellulose und Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether.

Wie eingangs erwähnt, ist es besonders zweckmäßig, die erfindungsgemäßen Membranen in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran herzustellen. Solche Membranen können für Gas-trennungen, zweckmäßig aber für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämo-filtration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder auch für nichtmedizinische Zwecke, wie als Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran, benutzt werden. Je nach dem Verwendungszweck können die Membranen symmetrisch oder asymmetrisch sein, wobei asymmetrisch bedeutet, daß sie im Anschluß an eine der beiden Oberflächen größere Porengrößen als im Anschluß an die an-

dere Oberfläche haben oder auf einer der Oberflächen sogar geschlossene Poren oder eine geschlossene Haut haben können.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die folgenden Beispiele wurden durchwegs in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgeführt, wobei lediglich die Polymere, Lösemittel und Schäumtemperaturen verändert wurden.

Das angegebene Polymer wurde in einer Menge von 20 Gew.% in dem nachfolgend angegebenen Lösemittel aufgelöst. Diese Lösung wurde mit einem Streichmesser in einer Dicke von 0,50 mm auf eine Glasplatte aufgestrichen. In einem Stickstoffgasstrom wurde der Polymerfilm getrocknet. Zur Einstellung der Restlösemittelkonzentration wurde sodann zusätzlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Restlösemittelkonzentration wurde variiert.

Der so erhaltene restlösemittelhaltige Polymerfilm wurde bei 50 bar und ca. 20 bis 25 °C mit Kohlendioxid während 2 h in einer Druckzelle gesättigt. Nach Ablassen des Druckes und Öffnen der Druckzelle wurde der Polymerfilm 10 bis 60 sec in ein Heizbad mit der nachfolgend angegebenen Schäumtemperatur eingetaucht. Nach dem Schäumen wurde der Polymerfilm in einer Mischung von Ethanol und Wasser auf ca. 20 °C abgeschreckt.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polysulfon (Udel P-3500, Amoko) mit Lösemittelrestkonzentrationen an Tetrahydrofuran verwendet. Dabei wurde eine Schäumtemperatur von 165 °C angewendet. Bei einem Restlösemittelgehalt (Tetrahydrofuran) von 1,23 Gew.%, 0,94 Gew.%, 0,68 Gew.%, 0,38 Gew.%, 0,33 Gew.%, 0,24 Gew.%, 0,10 Gew.% und 0,07 Gew.% wurden jeweils offenzellige Membranen erhalten. Wenn der Restlösemittelgehalt auf 0,01 % abgesenkt wurde, wurden stattdessen geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan wiederholt. Bei einem Restlösemittelgehalt von 3,4 Gew.% und einer Schäumtemperatur von 165 °C wurde eine offenzellige Membran erhalten. Bei 8,0 Gew.% Restlösemittelgehalt dagegen wurden nur geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 3

Anstelle von Polysulfon wurde in diesem Beispiel ein Polyethersulfon (5200-P, ICI) als Polymer verwendet. Als organische Flüssigkeit oder Lösemittel wurde 1-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt. Die Schäumtemperatur lag bei 185 °C. Bei einem Restlösemittelgehalt von 4,39 Gew.%, 4,3 Gew.%, 3,54 Gew.%, 3,47 Gew.% und 2,48 Gew.% wurden offenzellige Membranen erhalten. Bei einem Restlösemittelgehalt von 5,66 Gew.% dagegen waren die Membranen geschlossenzellig.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polycarbonat (BPZ-PC S 24/4, Bayer) in Verbindung mit Tetrahydrofuran als Lösemittel und einer Schäumtemperatur von 140 °C verwendet. Bei Restlösemittelgehalten von 0,50 Gew.%, 0,36 Gew.% und 0,31 Gew.% wurden offenzellige Membranen erzeugt.

Patentansprüche

1. Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.% einer das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt.
2. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer oder Polymergemisch nach der Formgebung bei einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und sodann durch Erhöhung der Temperatur auf oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt.
3. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nach der Formgebung bei einer oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und danach durch Druckverminderung schäumt.
4. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Formgebung die Schmelze des Polymers oder Polymergemisches mit dem Gas in einem Extrusionswerkzeug belädt und beim Extrudieren durch den hierbei auftretenden Druckabfall schäumt.
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als das Polymer lösende oder quellende Fluid eine organische Flüssigkeit, vorzugsweise eine solche, die das Polymer löst, verwendet.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer beim Schäumen das das Polymer lösende oder quellende Fluid in Form von Restlösemittel oder in der Form von infiltriertem Lösemittel enthält.
7. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Gehalt des das Polymer lösenden oder quellenden Fluids in Abhängigkeit von dem verwendeten Polymer, von dem verwendeten Lösemittel, von dem Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und von der Schäumtemperatur optimiert.

8. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Beladungsgas Kohlendioxid verwendet.
9. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer unter Druck mit dem Beladungsgas sättigt.
10. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Schaumstruktur durch Abschrecken nach dem Schäumen stabilisiert.
11. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei einer Schäumtemperatur von 100 bis 200 °C arbeitet.
12. Membran nach einem der Ansprüche 5 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als die das Polymer lösende oder quellende organische Flüssigkeit Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlor-ethan oder 1-Methyl-2-pyrrolidon verwendet.
13. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Polymer ein Polysulfon, Polyethersulfon, Polycarbonat, Cellulose oder eine Cellulosederivat verwendet.
14. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran vorliegt.
15. Verwendung einer nach Anspruch 14 hergestellten Flächen- oder Hohlfasermembran für medizinische Zwecke, insbesondere für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder für die Mikro- oder Ultrafiltration.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 00/00031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D67/00 B29C44/50 D01D5/247

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 12 47 636 B (CROWN CORK & SEAL COMPANY, INC.)	
A	WO 96 38221 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ;KLOETZER REBECCA (DE); SEIBIG BERND (DE) 5 December 1996 (1996-12-05) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2000

Date of mailing of the international search report

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/EP 00/00031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1247636	B	NONE	
WO 9638221	A	05-12-1996	
		DE 19520188 A	05-12-1996
		EP 0848643 A	24-06-1998
		JP 11511691 T	12-10-1999
		US 5980795 A	09-11-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D67/00 B29C44/50 D01D5/247

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 12 47 636 B (CROWN CORK & SEAL COMPANY, INC.)	
A	WO 96 38221 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ; KLOETZER REBECCA (DE); SEIBIG BERND (DE) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Poiesak, H

INTERNATIONALER RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/00031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1247636 B		KEINE	
WO 9638221 A	05-12-1996	DE 19520188 A	05-12-1996
		EP 0848643 A	24-06-1998
		JP 11511691 T	12-10-1999
		US 5980795 A	09-11-1999

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts twente9802	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00031	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/02/1999
Anmelder UNIVERSITÄT TWENTE et al		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



11

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D67/00 B29C44/50 D01D5/247

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A ✓	DE 12 47 636 B (CROWN CORK & SEAL COMPANY, INC.)	
A ✓	WO 96 38221 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ;KLOETZER REBECCA (DE); SEIBIG BERND (DE) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. April 2000

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

27/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Polesak, H



11-11-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1247636	B	NONE	
WO 9638221	A	05-12-1996	
		DE 19520188 A	05-12-1996
		EP 0848643 A	24-06-1998
		JP 11511691 T	12-10-1999
		US 5980795 A	09-11-1999



Figure 1 illustrates a quantum circuit for four qubits. The top two qubits are initialized to $|0\rangle$ and the bottom two to $|1\rangle$. The circuit applies a sequence of CNOT gates: first, a CNOT from the top-left qubit to the top-right qubit, followed by a CNOT from the top-right qubit to the top-left qubit. Then, a CNOT from the top-left qubit to the bottom-left qubit, followed by a CNOT from the top-right qubit to the bottom-right qubit. Finally, a CNOT from the bottom-left qubit to the bottom-right qubit. The output is measured on all four qubits.



AUSLEGESCHRIFT

1 247 636

Nummer: 1 247 636
 Aktenzeichen: C 14026 IV c/39 b
 Anmeldetag: 28. November 1956
 Auslegungstag: 17. August 1967

1

Aus der deutschen Patentschrift 742 329 ist es bekannt, daß, wenn weichmacherhaltige Polyvinylchlorid-Pasten Luft- oder Gaseinschlüsse enthalten, durch die Verfestigung der Masse schwammartige Stoffe erlangt werden können.

Aus der USA.-Patentschrift 2 666 036 ist es bekannt, eine Polyvinylchlorid-Paste mit einem inerten Gas in einem Druckbehälter unter hohem Druck anzureichern, diese gashaltige Masse dann unter hohem Druck in eine Umgebung mit atmosphärischem Druck auszuspritzen, wobei die in der Masse vorhandenen komprimierten Gase sich ausdehnen, so daß die Masse aufschäumt, und diesen Schaum dann durch Hitzeeinwirkung zu gelieren.

Aus der deutschen Patentschrift 910 223 ist es ferner bekannt, in ein Gemisch aus Polyvinylchlorid und Weichmacher ein Gas bei normalem Druck und normaler Temperatur einzuarbeiten und die so erhaltene Masse unter gleichzeitiger Hitzeeinwirkung einem Unterdruck auszusetzen, so daß die Lufteinschlüsse sich ausdehnen und eine schwammartige, verfestigte Masse entsteht. Diese bekannten Verfahren liefern schwammartige Stoffe mit sehr unregelmäßiger Struktur. Zur Herstellung der Massen sind zum Teil aufwendige Einrichtungen zur Erzeugung eines Über- oder Unterdruckes erforderlich, wobei zur Erzeugung dieser Drücke ein ständiger Energieaufwand nötig ist. Die durch die erwähnten zweistufigen Druckdifferenzverfahren hergestellten gesättigten Massen sind nicht lagerbar.

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus einem Polyvinylchlorid-Weichmacher-Plastisol durch Sättigen mit einem inerten Gas bei atmosphärischem Druck und Verschäumen durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Erhitzen bei atmosphärischem Druck verschäumt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zellkörper zeichnen sich gegenüber den nach den bekannten Verfahren hergestellten Stoffen vor allem durch eine überaus gleichmäßige Zellstruktur aus. Außerdem erfordert die Erfindung weder die maschinellen Einrichtungen noch den Energieaufwand zur Erzeugung eines Unter- oder Überdruckes. Auch ist die im Verfahren gemäß der Erfindung verwendete Masse nach ihrer Sättigung über längere Zeiträume hinweg lagerbar und kann unmittelbar am Ort ihrer Verwendung, beispielsweise als Dichtungsscheibe in einem Kronenkorken, durch Hitzeeinwirkung aufgeschäumt, verfestigt und zugleich geformt werden.

Ein Plastisol ist eine Mischung aus einem Vinylchloridpolymerisat mit einem Weichmacher.

Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus Polyvinylchlorid-Plastisolen

Anmelder:

Crown Cork & Seal Company, Inc.,
 Baltimore, Md. (V. St. A.)

Vertreter:

Dipl.-Phys. W. Kemp, Patentanwalt,
 Köln-Lindenthal, Stadtwaldgürtel 20-22

Als Erfinder benannt:

John W. Normandy,
 Washington, D. C. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 29. November 1955
 (549 831)

2

Als Vinylchloridpolymerisat können Homopolymerisate benutzt werden.

Es können auch Copolymerisate des Vinylchlorids mit einem geringeren Gehalt an copolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomeren benutzt werden. Im allgemeinen wird das copolymerisierbare Material in einem Gehalt von 20% oder weniger und vorzugsweise 10% oder weniger, z. B. 5%, benutzt. Als copolymerisierbare Materialien können beispielsweise verwendet werden: Vinylacetat, Vinylidenechlorid, Acrylnitril, Trichloräthylen, Maleinsäureanhydrid, Diäthyl-Maleinat und andere Alkyl-Maleinate. Besondere Beispiele von Copolymerisaten sind: Copolymerisate aus 95% Vinylchlorid und 5% Vinylacetat; Vinylchlorid copolymerisiert mit nicht über 5% Trichloräthylen; Vinylchlorid copolymerisiert mit nicht über 5% eines Dialkyl-Maleinates; Copolymerisate aus 87% Vinylchlorid mit 13% Vinylacetat; Copolymerisate, enthaltend 86% Vinylchlorid, 13% Vinylacetat und 1% Maleinsäureanhydrid; Copolymerisate aus 94% Vinylchlorid und 6% Vinylidenechlorid.

Der bevorzugte übliche Weichmacher ist Dioctyl-Phthalat, obgleich andere herkömmliche Vinylchlorid-Plastisol-Weichmacher benutzt werden können, wie z. B. andere Alkyl-Phthalate, z. B. Butyl-decyl-Phthalat, Octyl-decyl-Phthalat, Di-isodecyl-Phthalat, Di-isooctyl-Phthalat, Di-decyl-Phthalat, Di-dodecyl-Phthalat, Butyl-Phthalyl-butyl-Glykolat, Äthyl-phthalyl-äthyl-Glykolat, Methyl-phthalyl-äthyl-Glykolat und andere Alkyl-phthalyl-alkyl-Glykolate, Acetyl-tributyl-Citrat, Di-isobutyl-Adipat, Butyl-benzyl-Phthalat, Di-decyl-Azelat, Di-octyl-Azelat, Di-octyl-Adipat, Di-octyl-Sebacat, Di-butyl-Sebacat und andere Dialkyl-Ester von Alcan-dicarboxyl-Säuren, Trioctylphosphat, Tricresyl-phosphat und andere Triaryl-phosphate, Tetrahydrofurfurylalkohol-Ester, z. B. Tetrahydrofurfuryl-Adipate, Polyester von niedriger Viskosität, z. B. Polyäthylenglycol-Adipat, Polyäthylen-glycol-Adipat-Maleinat, Alkyl-Ester von höheren Fettsäuren, z. B. Pelargonsäure und Mischungen von zwei oder mehr dieser Weichmacher oder einem oder mehreren Primärweichmachern mit einem oder mehreren Sekundärweichmachern.

Wenn gewünscht, können übliche Pigmente oder Füllstoffe hinzugefügt werden, z. B. Talkum, Kalzium-Karbonat, Tonarten, z. B. Bentonit, Kalziumsilikat, Kohle, feinverteilte Kieselerde, Kieselgur und Kork.

Vorzugsweise wird wie üblich ein Stabilisator für das Vinylchlorid benutzt. Für jede 100 Teile des Vinylchloridharzes werden 1 bis 10 Teile des Stabilisators benutzt. Gute Stabilisatoren sind organische Thio-Zinn-Verbindungen, Mischungen von Metallseifen, vorherrschend Kalzium-, Aluminium- und Zink-Stearaten mit einem kleineren Gehalt an anderen fettsauren Salzen, Kadmiumlaurat, Bariumlaurat, Kalziumstearat, Magnesiumstearat, Aluminiumstearat, Zinkstearat und andere fettsaure Seifen dieser Metalle, Alkyl- und Aryl-Zinn-Verbindungen, Dibutyl-Zinnoxid, Trioctylphosphat, Kadmium- und Barium-Epoxy-Verbindungen, Diphenyl-Harnstoff, Polyäthylen-glycol-Adipat und Adipat-Maleinat usw.

Wenn als inertes Gas Kohlendioxyd verwendet wird, ergibt sich ein Schaumstoff mit geschlossenen Zellen. Im Gegensatz dazu liefert Stickoxyd einen Schaumstoff mit offenen Zellen. Das Erzeugnis hat für lange Zeit eine dauerhafte Zellenstruktur sowohl wenn es vorrätig gehalten als auch wenn es benutzt wird.

Weil die verwendeten Weichmacher normalerweise gute Lösungsmittel für Kohlendioxyd sind, ist es wichtig, daß das Kohlendioxyd dem Plastisol nicht mit einem wesentlich über dem atmosphärischen liegenden Druck hinzugefügt wird. So verliert z. B. ein Plastisol aus Vinylchloridpolymerisat und Di-octyl-Phthalat, bei dem das Verhältnis von Polymerisat zu Weichmacher 2:1 ist, wenn es unter einem Druck von 250 lbs/sq. in. (17,6 kg/cm²) mit Kohlendioxyd bei Raumtemperatur gesättigt und durch eine feine Düse in eine Kronenkapsel ausgespritzt wird, seine Schäumbarkeit und wird, wenn es mit einem beheizten Stempel geformt wird, nicht annähernd in dem Ausmaß aufgebläht wie eine entsprechende Masse, die nur bei atmosphärischem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt und dann in eine Kronenkapsel eingebracht wurde.

Das Plastisol wird zwar vorzugsweise bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur mit Kohlen-

dioxyd gesättigt; es ist aber klar, daß es auch möglich ist, das Lösen des Gases und die Sättigung bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur zu beschleunigen, indem das Kohlendioxyd bei über dem atmosphärischen liegenden Druck in das Plastisol eingeführt und dann die Mischung atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt wird, wodurch das Überschußgas freigegeben und ein Gleichgewichtszustand hergestellt wird.

Die Temperatur kann zwischen einem unteren Wert, der nur durch die Tatsache begrenzt ist, daß das Plastisol einen brauchbaren Viskositätsbereich haben sollte, und einem oberen Grenzwert von 50° C oder höher variieren. So niedrige Temperaturen wie 0° C haben sich als brauchbar erwiesen. Die obere Temperatur ist durch die Tatsache begrenzt, daß sie nicht so hoch sein sollte, als daß sie einen wesentlichen Verlust an Löslichkeit des trägen Gases im Vergleich zu der Löslichkeit bei 25° C verursachen könnte.

In dem Plastisol können die Verhältnisse von Weichmacher zu Polymerisat in herkömmlicher Art variieren, z. B. 50 bis 150 Teile Weichmacher zu 100 Teilen Polymerisat betragen. Das inerte Gas ist vorzugsweise Kohlendioxyd, jedoch können auch andere inerte Gase verwendet werden, wie Luft oder Stickoxyd.

In der Beschreibung beziehen sich, wenn nichts anderes festgestellt ist, alle Verhältnis- und Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

100 Teile fein zerkleinertes Polyvinylchlorid werden mit 66²/₃ Teilen di-2-äthylhexyl-Phthalat und 3 Teilen Kalziumstearat in einem (Oster-)Mischer etwa 1 Minute lang bei Raumtemperatur vermischt. Die sich ergebende Zusammensetzung wird bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt. Man kann diese Mischung ohne merklichen Verlust an Kohlendioxyd wenigstens 4 Tage lang in einem offenen Gefäß stehenlassen. Es findet weiterhin keine Entgasung, d. h. kein Austritt von Kohlendioxyd aus dem Plastisol statt, bis es erhitzt wird.

Wenn man eine gewisse Menge des vorstehend genannten Polyvinylchlorid-Plastisols in einen Behälter bringt und sie z. B. mittels eines erhitzten Tauchkolbens einer Wärmebehandlung aussetzt, breitet sich die Masse aus und wandelt sich in eine Schaumstoffmasse um.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird wiederholt, aber statt das mit Kohlendioxyd gesättigte Plastisol kurz nach seiner Herstellung zu verwenden, läßt man die Zusammensetzung über Nacht stehen, um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Wenn das Gleichgewicht auf diese Weise hergestellt worden ist, bringt man das mit Kohlendioxyd gesättigte Plastisol in einen Behälter, wonach ein Zellkörper wie nach Beispiel 1 erzeugt wird. Die nach Beispiel 2 gebildeten Massen waren denen nach Beispiel 1 überlegen, weil sie feinere Porigkeit aufwiesen und im Durchschnitt eine feinere Porenstruktur und daher auch ein besseres Aussehen hatten.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern aus einem Polyvinylchlorid-Weichmacher-Plastisol durch Sättigen mit einem inerten Gas bei atmosphärischem Druck und Verschäumen durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß

man durch Erhitzen bei atmosphärischem Druck verschäumt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 910 223, 742 329;
USA.-Patentschrift Nr. 2 666 036.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind zwei Modelle ausgelegt worden.



11



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 69/08, 67/00, D01D 5/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38221 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00897 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Mai 1996 (23.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 20 188.4 1. Juni 1995 (01.06.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH [DE/DE]; Max-Planck-Strasse, D-21502 Geesthacht (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLÖTZER, Rebecca [DE/DE]; Kielortallee 4, D-20144 Hamburg (DE). SEIBIG, Bernd [DE/DE]; Strandweg 17, D-21502 Geesthacht (DE). PAUL, Dieter [DE/DE]; Wolfswerder 25, D-14532 Kleinmachnow (DE). PEINEMANN, Klaus-Viktor [DE/DE]; Bellevueberg 34, D-21502 Geesthacht (DE). (74) Anwalt: NIDMERS, Ole; Niedmers & Partner, Stahltwiete 23, D-22761 Hamburg (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD OF PRODUCING HOLLOW FIBRE POLYMER MEMBRANES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMER-HOHLFADENMEMBRANEN (57) Abstract <p>The invention concerns a method of producing hollow fibre polymer membranes in which a polymer is guided through an extruder in order to form the hollow fibre membranes. Before entering a melt-forming extrusion tool of the extruder, the polymer is charged under pressure with gas. As a result of a predetermined pressure drop occurring as the polymer leaves the extruder and of the accompanying expansion of the gas in the polymer, a porous hollow fibre membrane is formed.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen vorgeschlagen, bei dem ein Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird. Das Polymer wird unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird.

Hohlfadenmembranen dieser Art werden zur Trennung von Stoffgemischen nach dem sogenannten Siebmechanismus genutzt. Art und Größe der in diesen Membranen ausgebildeten Poren, insbesondere derjenigen an der Membranoberfläche, entscheiden über die Trenneigenschaften der Membranen. Aufgrund der großen Porosität wird bei Hohlfadenmembranen eine hohe Permeabilität pro Volumeneinheit erreicht.

Bei einem bekannten Verfahren dieser Art (US-PS 3 745 202) wird eine Mischung aus Polymeren und Weichmachern

aus der Schmelze extrudiert, wobei der sich nachfolgend bildende Hohlfa den im geschmolzenen Zustand verstreckt und entweder an Luft, im Wasserbad oder in einer wässrigen Lösung eines Weichmachers verfestigt wird. Dabei bildet sich ein poröser Hohlfa den. Der nicht flüchtige Weichmacher muß anschließend herausgewaschen werden, wobei die eigentliche Membranbildung dann durch eine Nachbehandlung mit heißem Wasser und anschließend mit einer wässrigen Lösung aus Dioxan, Ameisensäure oder einer Substanz erfolgt, die Lösungsmittleigenschaften gegenüber den Polymeren besitzt. Die in der Membran schließlich verbleibenden Zusatzstoffe müssen am Ende des Prozesses auf aufwendige Weise entfernt werden.

Darüber hinaus sind eine Vielzahl anderer Verfahren bekannt, bei denen ähnlich wie in dem vorangehend beschriebenen bekannten Verfahren Hohlfa denmembranen durch Extrusion von Polymeren aus der Schmelze hergestellt werden. In der US-PS 3 873 653 wird die Herstellung von Hohlfa denmembranen aus Celluloseacetat beschrieben, wobei dichte Hohlfäden aus der Schmelze extrudiert werden und anschließend durch nachträgliche chemische Behandlung mit Formamid die eigentliche Membran gebildet wird. In der DE-PS 28 33 493 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine binäre Mischung von Poly(propylen) und einem monomeren Amin oberhalb der Entmischungstemperatur extrudiert wird und durch anschließende Fällung in ein Bad aus dem selben Amin unterhalb der Entmischungstemperatur die eigentliche Membranbildung erfolgt. Anschließend muß das Fällungsmittel aus der Membran entfernt werden. Diese bekannten Verfahren zeichnen sich dadurch nachteilig aus, daß die gebildeten Hohlfäden in mehr oder weniger aufwendigen physikalischen und/oder chemischen Nachbehandlungsschritten nach dem eigentlichen Extrusionsvorgang

behandelt werden müssen, um die gewünschten Membraneigenschaften zu erhalten, und zusätzlich vielfach von Bestandteilen wie Lösungsmitteln, Weichmachern und dergleichen auf aufwendige Weise befreit werden müssen, da diese zusätzlichen Mittel, würden sie in der Hohl-fadenmembran verbleiben, die Hohl-fadenmembran für die allermeisten Anwendungsgebiete ungeeignet machen würden.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß die bekannten Verfahren einschließlich des eingangs genannten bekannten Verfahrens entweder zur Herstellung der Hohl-fadenmembranen Lösungsmittel benötigen, die in nachfolgenden Prozeßschritten aus der Membran entfernt werden müssen und nachteiligerweise zudem in geringen Mengen in der entstandenen Membran zurückbleiben, oder daß chemische Substanzen als Zusatzstoffe bei der Ausführung des Verfahrens benutzt werden, beispielsweise Weichmacher, Porenbildner, Ätzchemikalien usw., die ebenfalls entweder aus der entstandenen Membran mit aufwendigen Verfahrensschritten z.B. durch Extraktion, Filtern und Waschen entfernt werden müssen oder aber in der Membran als Reststoffe zurückbleiben.

Darüber hinaus sind Verfahren bekannt, bei denen durch Extrusion aus der Schmelze reiner Polymere ohne weitere zusätzliche Komponenten Hohl-fadenmembranen hergestellt werden. Ein bekanntes Verfahren dieser Art wird in der JP-PS 01 014 315 beschrieben. Dabei wird ein thermoplastisches Polymer aus der Schmelze extrudiert und auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur für mindestens 1 min getempert, um einen Kristallisationsgrad von 25-50% zu erreichen. Anschließend werden nacheinander Kaltverstreckung unterhalb der Schmelztemperatur und Schulter-Hals-Verstreckung oberhalb der Schmelztemperatur in mehreren Verfahrensschritten

durchgeführt und eine Porenbildung erreicht. Es sind weitere ähnliche Verfahren bekannt, bei denen durch eine thermisch-mechanische Nachbehandlung eine Porenbildung in schmelzextrudierten, dichten Hohlfäden erreicht wird, so werden in der JP-PS 01 099 610 und der JP-PS 01 027 607 die Herstellung von Hohlfadenmembranen aus Poly-(ethylen-co-chlortrifluorethylen) und in der US-PS 5 232 642 die Herstellung von Hohlfadenmembranen aus Poly-(propylen) beschrieben. Die vorangehend genannten Verfahren unterscheiden sich dabei in den verschiedenen thermischen und mechanischen, auf das Polymer abgestimmten Verfahrensschritten. Die Dauer der Wärmebehandlung zur gezielten Kristallisation der Polymere variiert dabei zwischen 1 min und 30 min.

Die bisher bekannten Verfahren einschließlich der beschriebenen bekannten Verfahren zur Herstellung von Hohlfadenmembranen durch Extrusion aus einer reinen Polymerschmelze nach Extrusion aus der Schmelze und anschließender thermischer und mechanischer Nachbehandlung haben den Nachteil, daß sie sich nur für teilkristalline bzw. kristallisierbare Polymere anwenden lassen und daß ein Erreichen hoher Spinnengeschwindigkeiten durch die Dauer der Wärmebehandlung behindert wird.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem sehr hohe Spinnengeschwindigkeiten von mehr als 2.000 mm/min erzielt werden können und dabei keine Zusatz- und Hilfsstoffe verwendet werden müssen, d.h. eine zeit- und kostenintensive Entfernung dieser Stoffe aus der gebildeten Hohlfadenmembran nicht nötig ist, wobei das Verfahren einfach, kostengünstig und kontinuierlich ausführbar sein soll.

Gelöst wird die Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch, daß das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt im wesentlichen darin, daß sich die mikrozellulären Hohlräume (Poren) in der Hohlfadenmembran auf sehr einfache und elegante Weise auf fortwährend reproduzierbare Weise vollständig selbständig ausbilden und zwar in dem Augenblick, wo die Hohlfadenmembran die Extrusionseinrichtung verläßt. Das Verfahren hat zudem den Vorteil, daß es absolut ohne chemisch reagierende Fremdstoffe ausgeführt werden kann, d.h. ein Nachbehandeln zur Entfernung der an sich für die fertige Hohlfadenmembran schädlichen Zusatzstoffe ist nicht erforderlich, wobei in der erfindungsgemäß hergestellten Membran auch keine noch so geringen Restbestandteile an Zusatzstoffen, wie man es von bisher bekannten Verfahren dieser Art kannte, verbleiben. Dabei sind vorteilhafterweise an das Gas zur Beladung des Polymers keine besonderen Forderungen gestellt, d.h. dieses kann beispielsweise einfacher Stickstoff, Kohlendioxyd oder ein beliebiges anderes nicht reaktionsfähiges bzw. Gasgemisch sein. Die Expansion des Gases nach dem Austritt des Polymers bzw. der so gebildeten Hohlfadenmembran aus der Extrusionseinrichtung führt faktisch zu einem Aufschäumen des geschmolzenen Polymers und somit zur Ausbildung der Poren in der Membranwand.

Vorzugsweise wird das gasbeladene Polymer vor Eintritt in die Extrusionseinrichtung auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur erwärmt, wobei vorteilhafterweise bei amorphen Polymeren die Temperatur oberhalb von deren Glasübergangstemperatur liegt, wohingegen vorteilhafterweise die Temperatur bei kristallinen Polymeren oberhalb von deren Schmelztemperatur liegt. Es ist also erfindungsgemäß vorteilhafterweise möglich, sowohl amorphe als auch teilkristalline Polymere mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbildung von Hohl-fadenmembranen zu verbinden, wobei das Verfahren an die unterschiedlich zu verwendenden Polymere durch Einstellung der Extrusionstemperatur des Polymers durch Anpassung an die unterschiedlichen Erweichungstemperaturen unterschiedlicher Polymere angepaßt werden kann.

Zudem ist das Verfahren vorteilhafterweise auch nicht nur auf Polymere, sondern auch auf Polymergegemische anwendbar, d.h. das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf bestimmte Polymere beschränkt, vielmehr können alle thermoplastischen Polymere bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Verwendung finden in Abhängigkeit der gewünschten Membranparameter im Hinblick auf die Art der gewünschten Anwendung bzw. des Einsatzes der Membran.

Die Art der Beladung des Polymers mit dem Gas vor Eintritt in das die Schmelze formende Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung kann grundsätzlich auf verschiedene Weise erfolgen. So ist es beispielsweise vorteilhafterweise möglich, die Beladung des Polymers mit dem Gas in einem der Extrusionseinrichtung vorgeschalteten Autoklaven erfolgen zu lassen, es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, die Beladung des

Polymers mit einem Gas erst unmittelbar in der Extrusionseinrichtung selbst erfolgen zu lassen. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der Beladung des Polymers mit dem Gas wird in Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften der Polymermembran und/oder in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Apparatur zur Ausführung des Verfahrens gewählt werden können.

Wie schon erwähnt, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren eine chemische Nachbehandlung der die Extrusionseinrichtung verlassenden Hohl-fadenmembran nicht nötig, da die Hohl-fadenmembranen ohne Rückstände von Zusatzmitteln erzeugt werden. Gleichwohl kann es vorteilhaft sein, die die Extrusionseinrichtung verlassende Hohl-fadenmembran zur Modifikation ihrer physikalischen Dimensionen zu verstrecken, d.h. die gewünschten Dimensionen der Hohl-fadenmembran einzustellen. Dieses kann auf an sich bekannte Weise erfolgen.

Um aber auch die Trenneigenschaften der Hohl-fadenmembran nach ihren Herstellungsvorgang durch die Extrusionseinrichtung noch beeinflussen zu können, ist es vorteilhaft, die Hohl-fadenmembran während des Verstreckungsvorganges mit Wärme zu behandeln, d.h. der Hohl-fadenmembran Wärme zuzufügen bzw. von dieser Wärme abzuführen, wobei die Abkühlung zudem zu einer Stabilisierung der Hohl-fadenmembran führt.

Zudem ist es bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens sinnvoll, daß der beim Extrusionsvorgang in der Hohl-fadenmembran sich zielgemäß bildende Innenraum mit einem zweiten Gas zur Modifikation der inneren Wandschicht beaufschlagt wird, d.h. es ist damit eine Einstellung der Trenneigenschaft der

Membran insbesondere im Bereich der inneren Wandschicht der Membran gezielt möglich.

Um eine vorteilhafte Beeinflussung der Hohl-fadenmembran nach dem Austritt aus der Extrusionseinrichtung im Zuge der Behandlung des Innenraums der Hohl-fadenmembran mit dem zweiten Gas zu erreichen, ist es vorteilhaft, daß sich die Zusammensetzung und/oder der Druck des das Polymer beladenden Gases und des die Hohl-fadenmembran innen beaufschlagenden zweiten Gases unterscheidet.

Wie oben erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verfahren sowohl zur Verwendung von thermoplastischen Polymeren als auch thermoplastischen Polymergemischen geeignet. Demzufolge kann auch vorzugsweise der Extrusionsvorgang des Polymers beim erfindungsgemäßen Verfahren derart gewählt werden, daß gleichzeitig eine Mehrzahl unterschiedlicher Polymere und/oder Polymergemische zur Bildung eines vorbestimmbaren Porositätsgradienten über den Querschnitt der Hohl-fadenmembran extrudierbar sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind vorteilhafterweise Hohl-fadenmembranen herstellbar mit Eigenschaften, die die Verwendung im human- und tiermedizinischen sowie im bio- und umwelttechnischen Bereich erlauben, d.h. in Bereichen, wo auch geringste Restmengen von Zusatzmitteln im Membrankörper nachteilig und nicht akzeptabel sind, d.h. es sind Hohl-fadenmembranen bereitstellbar, die sich durch eine sehr hohe Biokompatibilität auszeichnen, so daß sie zur Anwendung insbesondere auch im medizinischen Bereich sehr gut geeignet sind.

Die Erfindung wird nun anhand eines Ausführungsbeispiels im einzelnen beschrieben.

Ein thermoplastisches Polymer oder ein thermoplastisches Polymergemisch wird unter hohem Druck in einem Autoklaven mit einem Gas, beispielsweise Stickstoff oder Kohlendioxyd, einem Gasgemisch oder einem beliebigen anderen geeigneten Gas beladen. Das gasbeladene Polymer wird in einer Extrusionseinrichtung auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur, d.h. für amorphe Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur und für teilkristalline Polymere oberhalb der Schmelztemperatur, erwärmt. Dieses gasbeladene Polymer wird dann mittels einer Extrusionsdüse bzw. eines Extrusionswerkzeugs in geeigneter Form zu einem Hohlfa den geformt. Unmittelbar im Zuge des Austretens des Hohlfa dens aus der Extrusionseinrichtung erfolgt durch einen außen voreingestellten niedrigen Druck und des sich daraus ergebenden Druckabfalls bei Austritt aus der Extrusionsdüse eine Expansion des übersättigt im Polymer gelösten Gases. Dieses führt zu einem Aufschäumen des geschmolzenen Polymers und somit zur angestrebten Ausbildung von Poren in der Wand der sich somit bildenden Hohlfa denmembran. Die Stabilisierung der Hohlfa denmembran erfolgt durch die Erhöhung der Viskosität bei der Desorption des gelösten Gases und durch das Abkühlen. Die Größe und die Form der Poren werden durch die Extrusionsparameter wie dem Druck, der Temperatur, der Schneckenform und Geschwindigkeit sowie der Düsenform der Extrusionseinheit gesteuert bzw. eingestellt.

Nachfolgend kann die Hohlfa denmembran mittels eines weiteren Verstreckungsschrittes zur Anpassung an die gewünschte Dimension der Hohlfa denmembran behandelt werden. Dabei kann auch ein als Stützgas fungierendes zweites Gas eingesetzt werden, das in den sich beim Extrusionsvorgang in der Hohlfa denmembran bestimmungsgemäß bildenden Innenraum eingegeben wird,

wobei dieses zweite Gas zur gezielten Modifikation der inneren Wandschicht eingesetzt wird. Um dabei eine vorteilhafte Beeinflussung der sich gebildet habenden Hohl-fadenmembran zu erreichen, wird die Zusammensetzung dieses den Hohl-fadeninnenraum beaufschlagten zweiten Gases so gewählt, daß es eine andere Zusammensetzung und/oder einen anderen Druck als das Gas aufweist, welches das das Polymer sättigende Gas bildet. Grundsätzlich ist es auch möglich, daß in einem einzigen Verfahrensschritt verschiedene Polymere oder Polymergemische zusammen extrudiert werden, so daß auch auf diese Weise gezielt Porositätseigenschaften der hergestellten Hohl-fadenmembran und auch gezielt ein Porositätsgradient über den Hohl-fadenquerschnitt eingestellt werden bzw. wird.

Das voraufgeführte Verfahren gestattet die kontinuierliche Ausbildung bzw. Herstellung poröser Hohl-fadenmembranen mit einer hohen Verfahrensgeschwindigkeit mit mehr als 2.000 m/min, wobei das Verfahren grundsätzlich für alle amorphen und auch teilkristalline Polymere, die sich zur Ausbildung von Membranen eignen, Verwendung finden kann. Zudem gestattet das Verfahren unter Verwendung dieser Polymeren auch die Ausbildung einer asymmetrischen Porositätsverteilung über den Membranquerschnitt unter Beibehaltung der hohen Herstellungsgeschwindigkeit der Hohl-fadenmembranen. Eine Nachbehandlung ist, außer dem gegebenenfalls auszuführenden Verstrecken zur Einstellung der Dimension der Hohl-fadenmembran, nicht erforderlich, da das Verbleiben von Rückständen aus Zusatzmitteln oder dergleichen in der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Hohl-fadenmembran nicht zu befürchten ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird, wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gasbeladene Polymer in der Extrusionseinrichtung auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur erwärmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei amorphen Polymeren oberhalb von deren Glasübergangstemperatur liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei kristallinen Polymeren oberhalb von deren Schmelztemperatur liegt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polymergebisch ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Polymers mit einem Gas in einem der Extrusionseinrichtung vorgeschalteten Autoklaven erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Polymers mit einem Gas in der Extrusionseinrichtung erfolgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die die Extrusionseinrichtung verlassende Hohl-fadenmembran zur Modifikation ihrer Dimension verstreckt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohl-fadenmembran während des Verstreckvorganges wärmebehandelt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich der beim Extrusionsvorgang in der Hohl-fadenmembran bildende Innenraum

mit einem zweiten Gas und/oder Gasgemisch zur Modifikation der inneren Wandschicht beaufschlagt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Zusammensetzung und/oder der Druck des das Polymer beladenen Gases und/oder Gasgemisches und des die Hohlfadenmembran innen beaufschlagenden zweiten Gases und/oder Gasgemisches unterscheidet.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrusionsvorgang des Polymers derart gewählt wird, daß gleichzeitig eine Mehrzahl unterschiedlicher Polymere und/oder Polymergemische zur Bildung eines vorbestimmbaren Porositätsgradienten über den Querschnitt der Hohlfadenmembran extrudierbar sind.

13. Hohlfadenmembran, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, gekennzeichnet durch die Verwendung im human- und tiermedizinischen, bio-, prozess- und umwelttechnischen Bereich.

14. Hohlfadenmembranen, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch die Verwendung für die Dialyse, die Ultrafiltration, die Mikrofiltration sowie die Dämpferpermeation.

we/lm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application

PCT/DE 96/00897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B01D69/08 B01D67/00 D01D5/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01D D01D B29C C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 095 258 (SCOTT) 25 June 1963 see claims 1,3,4,7; figures 4A,4B; example VI see column 1, line 10 - column 2, line 8 see column 2, line 28 - line 66 see column 3, line 44 - line 49 see column 5, line 74 - column 6, line 17 see column 6, line 42 - line 51 ---	1-9,13, 14
A	US,A,1 487 807 (ROUSSET) 25 March 1924 see the whole document ---	1,6,7
A	GB,A,927 582 (PHILLIPS PETROLEUM COMP) 29 May 1963 see claims 5,9; figure see page 2, line 106 - page 3, line 27 --- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 September 1996		Date of mailing of the international search report 0 2. 10. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Hoornaert, P

Form PCT ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,28 33 493 (AKZO GMBH) 7 February 1980 cited in the application see claims 1,2,18-22; figure ---	1,13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 May 1989 & JP,A,01 014315 (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 18 January 1989, cited in the application see abstract & DATABASE WPI Week 8909 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-063911 see abstract -----	1,13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application
PCT/DE 96/00897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3095258	25-06-63	NONE	
US-A-1487807	25-03-24	NONE	
GB-A-927582		BE-A- 606588 FR-A- 1301035	19-12-62
DE-A-2833493	07-02-80	AU-B- 531433 AU-A- 4932879 BE-A- 877929 CA-A- 1140308 CH-A- 644789 FR-A- 2432329 GB-A,B 2026381 LU-A- 81555 NL-A,C 7905816 SE-A- 7906441 US-A- 4564488 US-A- 4744906	25-08-83 07-02-80 16-11-79 01-02-83 31-08-84 29-02-80 06-02-80 31-10-79 04-02-80 01-02-80 14-01-86 17-05-88

Form PCT ISA 210 (patent family annex) (July 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B01D69/08 B01D67/00 D01D5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D D01D B29C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 095 258 (SCOTT) 25.Juni 1963 siehe Ansprüche 1,3,4,7; Abbildungen 4A,4B; Beispiel VI siehe Spalte 1, Zeile 10 - Spalte 2, Zeile 8 siehe Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 66 siehe Spalte 3, Zeile 44 - Zeile 49 siehe Spalte 5, Zeile 74 - Spalte 6, Zeile 17 siehe Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 51 ---	1-9,13, 14
A	US,A,1 487 807 (ROUSSET) 25.März 1924 siehe das ganze Dokument ---	1,6,7
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

0 2. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoornaert, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch,Nr.
A	GB,A,927 582 (PHILLIPS PETROLEUM COMP) 29.Mai 1963 siehe Ansprüche 5,9; Abbildung siehe Seite 2, Zeile 106 - Seite 3, Zeile 27 ---	1-9
A	DE,A,28 33 493 (AKZO GMBH) 7.Februar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,18-22; Abbildung ---	1,13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2.Mai 1989 & JP,A,01 014315 (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 18.Januar 1989, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 8909 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-063911 siehe Zusammenfassung -----	1,13,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBEREICH

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3095258	25-06-63	KEINE	
US-A-1487807	25-03-24	KEINE	
GB-A-927582		BE-A- 606588 FR-A- 1301035	19-12-62
DE-A-2833493	07-02-80	AU-B- 531433 AU-A- 4932879 BE-A- 877929 CA-A- 1140308 CH-A- 644789 FR-A- 2432329 GB-A,B 2026381 LU-A- 81555 NL-A,C 7905816 SE-A- 7906441 US-A- 4564488 US-A- 4744906	25-08-83 07-02-80 16-11-79 01-02-83 31-08-84 29-02-80 06-02-80 31-10-79 04-02-80 01-02-80 14-01-86 17-05-88



Membran und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Membranen, insbesondere offenporige Membranen, die für Gastrennungen, Ultrafiltrationen oder insbesondere für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie verwendet werden können.

Aus der DE-A-19 520 188 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen bekannt, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, wobei das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird und wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet. Die mit diesem Verfahren erzielte Offenporigkeit und Porengröße ergeben keine befriedigenden Trennergebnisse, da die prozentuale Offenporigkeit zu gering ist und die Poren zu groß sind. Die Porengröße bestimmt die Trennwirkung und der Grad der Offenporigkeit die Membraneffizienz.

Die WO 91/08 243 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung offenzelliger Polyurethanschaumstoffe durch Vermischen eines Diisocyanates, eines Wasserstoffdonors, wenigstens eines oberflächenaktiven Stoffes, wenigstens eines Katalysators und eines Blähmittels, welches zweckmäßig Kohlendioxid ist, Unterdrucksetzen des Gemisches in der Mischzone, um das Blähmittel in flüssigem Zustand bei Umgebungstemperatur zu halten, Ausstoßen des Gemisches in eine Umgebung von Atmosphärendruck unter augenblicklichem Verdampfen des Blähmittels und Härtung des resultierenden Schaumstoffes bei Umgebungstemperatur. Für dieses Verfahren gelten die gleichen Nachteile wie für das oben geschilderte.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand nun darin, offenporige Membranen, insbesondere Flächen- oder Hohlfasermembranen zu erhalten, die einen möglichst hohen Grad an Offenporigkeit sowie möglichst kleine und gleichmäßige Größen der offenen Poren haben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Membran gelöst, die herstellbar ist, indem man ein Polymer oder eine Polymermischung in die gewünschte Form bringt, das Polymer oder die Polymermischung bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen



stabilisiert. Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,0 Gew.% eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Dieses ist eine Flüssigkeit oder ein Gas, bevorzugt eine organische Flüssigkeit. Das Polymer lösende Flüssigkeiten sind bevorzugt.

Bisher war es üblich, Schaumstoffe mit der genannten Verfahrenstypen unter Verwendung lösemittelfreier Polymer durchzuführen. Es war überraschend, daß durch die Anwesenheit einer kleinen Menge eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids, das hier im folgenden auch als Lösemittel bezeichnet wird, die Porenstruktur im Sinne der Aufgabenstellung verbessert wird, d. h. ein hoher Offenporigkeitsgrad sowie gleichmäßige kleine Porengrößen erzielt werden.

Bei der Beurteilung von Offenporigkeit kann auf folgende Weise vorgegangen werden:

a) Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen:

Hierbei wird die Probe in flüssigem Stickstoff gebrochen und die Bruchkante analysiert. Zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen Öffnungen oder Durchbrüche in den Zellwänden, so zeigt diese eine Offenporigkeit an.

b) Mit Hilfe von Durchflußmessungen:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßeinrichtung fixiert, wobei die Enden der Membran jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Die Probe wird in ein Harz eingebettet, so daß die Oberflächen und Seitenflächen vollständig abgedeckt sind. Ein offenes Ende wird mit einem Gas oder einer Flüssigkeit beaufschlagt, welches sich unter Druck befinden kann. Durch Messung des Volumenstromes an Gas oder Flüssigkeit kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Die Offenporigkeit zeichnet sich durch einen signifikant höheren Fluß im Vergleich zu geschlossenporigen Proben aus.

c) Durch Messen der kapillaren Steighöhe:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßaufstellung fixiert, wobei die Enden der Polymerprobe jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Das Ende der fixierten Probe taucht ca. 2 bis 3 mm in eine Flüssigkeit oder Lösung ein. Nach entsprechender Zeit wird die Steighöhe des Flüssigkeitsspiegels in der Membran gemessen. Anhand von Gewichtsveränderungen sowie Steighöhe kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Geschlossenporige Proben nehmen keine Flüssigkeit auf, und eine Steighöhe kann nicht gemessen werden.



Für die Herstellung der erfindungsgemäßen offenporigen Membranen kommen drei Verfahrenstypen in Betracht, die als solche an sich bekannt sind. Die erste Verfahrenstyp ist das sogenannte Druckzellenverfahren, bei dem das Polymer oder die Polymermischung zunächst in die gewünschte Form gebracht und sodann bei Überatmosphärendruck und einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit einem Gas beladen wird. Sodann wird die Temperatur über die Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erhöht, wie durch Eintauchen in ein Heizbad, und dabei das Gas aus dem Formling ausgetrieben, wobei sich die erwünschte Offenporigkeit ergibt.

Die zweite Verfahrenstyp ist das sogenannte Autoklavenverfahren, bei dem die Beladung des Polymers oder der Polymermischung mit dem Gas bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erfolgt und das Schäumen durch spontanes Aufheben des Druckes eingeleitet wird. Im Gegensatz zu dem Druckzellenverfahren, bei dem das mit Gas beladene Polymer gewöhnlich in ein Heizbad geführt wird, um die Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erreichen, ist bei dem Autoklavenverfahren ein solches Aufheizen nicht erforderlich, da sich das Polymer bereits beim Beladen mit dem Gas auf der erforderlichen Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur befindet.

Die dritte Verfahrenstyp ist das sogenannte Extrusionsverfahren, bei dem man in einem formgebenden Extrusionswerkzeug eine Schmelze des Polymers oder des Polymergemisches mit dem Gas belädt. Beim Austreten aus dem Extrusionswerkzeug und dem dabei herbeigeführten Druckabfall kommt es zum Schäumen.

Bevorzugt ist derzeit das Druckzellenverfahren.

Die das Polymer lösende oder quellende Flüssigkeit kann in das lösemittelfreie Polymer oder Polymergemisch durch Infiltrieren eingeführt werden. Das Infiltrieren kann folgendermaßen vorgenommen werden. Das lösungsmittelfreie Polymer (Restlösemittelanteil $<0,01\%$) wird in einem Durchströmreaktor mit einem Gasstrom, welcher mit Lösemittel angereichert ist, behandelt. Hierbei erhöht sich die Lösemittelkonzentration im Polymer. Mit Hilfe von Temperatur, Gasstrom, Verweilzeit, Lösemittelkonzentration im Gasstrom können unterschiedliche Lösemittelkonzentrationen im Polymer eingestellt werden. Auch ist eine Behandlung denkbar, bei der sich das Polymer in einem mit Lösemittel gesättigten Dampfraum befindet. Bevorzugt, da verfahrenstechnisch einfacher, ist jedoch, bei der Herstellung des Polymers oder Polymergemisches die lösende oder quellende Flüssigkeit als Restlösemittel in dem Polymer zu belassen. Gegebenenfalls können auch beide Verfahrensarten gemeinsam angewendet werden, beispielsweise wenn bei der Polymerherstellung zu wenig Restlösemittel in dem Polymer oder der Polymermischung verblieben ist, so daß eine Ergänzung durch Infiltration folgen muß.



Der für das erwünschte Ergebnis zweckmäßige Gehalt der das Polymer lösenden oder quellenden Flüssigkeit hängt von den jeweils verwendeten Polymeren und Lösemitteln ab. Aufgrund der obigen Angaben ist es aber für den Fachmann ein Leichtes, anhand weniger Routineversuche zu ermitteln, welcher Lösemittelgehalt bei einem bestimmten Polymer und einem bestimmten Lösemittel sowie bei festliegenden Verfahrensparametern, wie Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und Schäumtemperatur, optimal ist.

Ungeachtet der Verfahrenstypen können unterschiedliche Beladungsgase, wie Luft, Edelgase, Stickstoff, Tetrafluorethylen, Fluoroform, Hexafluorethan oder Gemische hiervon, benutzt werden, wie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Bevorzugt wird jedoch Kohlendioxid als Beladungsgas verwendet. Günstigerweise geht man so vor, daß das Polymer oder die Polymermischung unter Druck mit dem Beladungsgas gesättigt wird.

Die beim Schäumen erhaltene Porenstruktur muß unter Abkühlen des Polymerformlings stabilisiert werden. Um nachträgliche Veränderungen der Porenstruktur während des Abkühlens zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Polymerformling nach dem Schäumen durch Abschrecken, vorzugsweise auf eine Temperatur unterhalb der Gasübergangstemperatur des Polymers, zu stabilisieren.

Die Schäumtemperatur hängt von den speziell verwendeten Polymeren ab. Üblicherweise liegt die Schäumtemperatur im Bereich von 100 bis 200 °C, doch ist der Erfindungsgegenstand nicht auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Auch die das Polymer lösenden oder quellenden, vorzugsweise organischen Flüssigkeiten, die im vorliegenden Verfahren eingesetzt werden, hängen von den verwendeten Polymeren und deren Löslichkeit ab. Zweckmäßige Beispiele dieser organischen Flüssigkeiten sind Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlorethan und 1-Methyl-2-pyrrolidon.

Als Polymere im vorliegenden Verfahren kommen amorphe Kunststoffe, teilkristalline Kunststoffe, flüssigkristalline Kunststoffe, Duroplaste, gummielastische Kunststoffe oder Mischungen hiervon in Betracht. Zweckmäßige Beispiele der Polymere sind Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyamide, Polycarbonate, Cellulose und Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether.

Wie eingangs erwähnt, ist es besonders zweckmäßig, die erfindungsgemäßen Membranen in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran herzustellen. Solche Membranen können für Gas-trennungen, zweckmäßig aber für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämo-filtration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder auch für nichtmedizinische Zwecke, wie als Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran, benutzt werden. Je nach dem Verwendungszweck können die Membranen symmetrisch oder asymmetrisch sein, wobei asymmetrisch bedeutet, daß sie im Anschluß an eine der beiden Oberflächen größere Porengrößen als im Anschluß an die an-



dere Oberfläche haben oder auf einer der Oberflächen sogar geschlossene Poren oder eine geschlossene Haut haben können.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die folgenden Beispiele wurden durchwegs in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgeführt, wobei lediglich die Polymere, Lösemittel und Schäumtemperaturen verändert wurden.

Das angegebene Polymer wurde in einer Menge von 20 Gew.% in dem nachfolgend angegebenen Lösemittel aufgelöst. Diese Lösung wurde mit einem Streichmesser in einer Dicke von 0,50 mm auf eine Glasplatte aufgestrichen. In einem Stickstoffgasstrom wurde der Polymerfilm getrocknet. Zur Einstellung der Restlösemittelkonzentration wurde sodann zusätzlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Restlösemittelkonzentration wurde variiert.

Der so erhaltene restlösemittelhaltige Polymerfilm wurde bei 50 bar und ca. 20 bis 25 °C mit Kohlendioxid während 2 h in einer Druckzelle gesättigt. Nach Ablassen des Druckes und Öffnen der Druckzelle wurde der Polymerfilm 10 bis 60 sec in ein Heizbad mit der nachfolgend angegebenen Schäumtemperatur eingetaucht. Nach dem Schäumen wurde der Polymerfilm in einer Mischung von Ethanol und Wasser auf ca. 20 °C abgeschreckt.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polysulfon (Udel P-3500, Amoko) mit Lösemittelrestkonzentrationen an Tetrahydrofuran verwendet. Dabei wurde eine Schäumtemperatur von 165 °C angewendet. Bei einem Restlösemittelgehalt (Tetrahydrofuran) von 1,23 Gew.%, 0,94 Gew.%, 0,68 Gew.%, 0,38 Gew.%, 0,33 Gew.%, 0,24 Gew.%, 0,10 Gew.% und 0,07 Gew.% wurden jeweils offenzellige Membranen erhalten. Wenn der Restlösemittelgehalt auf 0,01 % abgesenkt wurde, wurden stattdessen geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan wiederholt. Bei einem Restlösemittelgehalt von 3,4 Gew.% und einer Schäumtemperatur von 165 °C wurde eine offenzellige Membran erhalten. Bei 8,0 Gew.% Restlösemittelgehalt dagegen wurden nur geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 3



Anstelle von Polysulfon wurde in diesem Beispiel ein Polyethersulfon (5200-P, ICI) als Polymer verwendet. Als organische Flüssigkeit oder Lösemittel wurde 1-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt. Die Schäumtemperatur lag bei 185 °C. Bei einem Restlösemittelgehalt von 4,39 Gew.%, 4,3 Gew.%, 3,54 Gew.%, 3,47 Gew.% und 2,48 Gew.% wurden offenzellige Membranen erhalten. Bei einem Restlösemittelgehalt von 5,66 Gew.% dagegen waren die Membranen geschlossenzellig.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polycarbonat (BPZ-PC S 24/4, Bayer) in Verbindung mit Tetrahydrofuran als Lösemittel und einer Schäumtemperatur von 140 °C verwendet. Bei Restlösemittelgehalten von 0,50 Gew.%, 0,36 Gew.% und 0,31 Gew.% wurden offenzellige Membranen erzeugt.



Patentansprüche

1. Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.% einer⁵ das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt.
2. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer oder Polymergemisch nach der Formgebung bei einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und sodann durch Erhöhung der Temperatur auf oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt.
3. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nach der Formgebung bei einer oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und danach durch Druckverminderung schäumt.
4. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Formgebung die Schmelze des Polymers oder Polymergemisches mit dem Gas in einem Extrusionswerkzeug belädt und beim Extrudieren durch den hierbei auftretenden Druckabfall schäumt.
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als das Polymer lösende oder quellende Fluid eine organische Flüssigkeit, vorzugsweise eine solche, die das Polymer löst, verwendet.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer beim Schäumen das das Polymer lösende oder quellende Fluid in Form von Restlösemittel oder in der Form von infiltriertem Lösemittel enthält.
7. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Gehalt des das Polymer lösenden oder quellenden Fluids in Abhängigkeit von dem verwendeten Polymer, von dem verwendeten Lösemittel, von dem Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und von der Schäumtemperatur optimiert.



8. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Beladungsgas Kohlendioxid verwendet.
9. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer unter Druck mit dem Beladungsgas sättigt.
10. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Schaumstruktur durch Abschrecken nach dem Schäumen stabilisiert.
11. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei einer Schäumtemperatur von 100 bis 200 °C arbeitet.
12. Membran nach einem der Ansprüche 5 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als die das Polymer lösende oder quellende organische Flüssigkeit Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlor-ethan oder 1-Methyl-2-pyrrolidon verwendet.
13. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Polymer ein Polysulfon, Polyethersulfon, Polycarbonat, Cellulose oder eine Cellulosederivat verwendet.
14. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran vorliegt.
15. Verwendung einer nach Anspruch 14 hergestellten Flächen- oder Hohlfasermembran für medizinische Zwecke, insbesondere für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder für die Mikro- oder Ultrafiltration.



Zusammenfassung

Membran und deren Verwendung

Eine Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, ist dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.% einer das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Diese Membran wird vorzugsweise für medizinische Zwecke verwendet.

